

REC'D 28 SEP 2000

WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP 00/07850

4

**Aktenzeichen:**

199 39 519.5

**Anmeldetag:**

20. August 1999

**Anmelder/Inhaber:**

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Beschleuniger für die Phosphatierung von  
Metalloberflächen

**IPC:**

C 23 C 22/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nietiedt

Henkel KGaA  
H. Endres / KK  
19.08.1999

1

## Patentanmeldung

H 3910

"Beschleuniger für die Phosphatierung von Metalloberflächen"

---

Die Erfindung betrifft eine Phosphatierlösung, ein Phosphatierkonzentrat sowie ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen. Dabei kann es sich um eine Eisenphosphatierung oder um eine Zinkphosphatierung handeln. Besonders betrifft das Verfahren eine Zinkphosphatierung, die man einsetzt als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis

Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich  $> 12$  liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

DE-A-40 13 483 macht Phosphatierv Verfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dient Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt.

Hydroxylamin weist den großen verfahrenstechnischen Vorteil auf, daß es sich im allgemeinen im Phosphatierbad und in Phosphatierkonzentraten nicht von selbst zersetzt. Damit sind Phosphatierbadkonzentrate und Ergänzungslösungen für Phosphatierbäder herstellbar, die die erforderlichen Beschleunigermengen direkt enthalten. Eine aufwendige getrennte Nachdosierung, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Nitrit oder von Wasserstoffperoxid als Beschleuniger erforderlich ist, kann damit entfallen. Enthält die Phosphatierlösung jedoch Kupferionen, wozu derzeit ein technischer Trend besteht, zersetzt sich Hydroxylamin allmählich unter dem katalytischen Einfluß dieser Ionen. In diesem Fall muß der Beschleuniger dem Phosphatierbad getrennt und in erhöhten Mengen zugegeben werden. Daher besteht ein Bedarf an neuen Beschleunigern, die sich ähnlich wie Hydroxylamin in Phosphatierbäder, deren Konzentrate und Ergänzungslösungen einarbeiten lassen, ohne daß sie sich in kurzer Zeit zersetzen. Diese Eigenschaft sollen sie auch dann noch haben, wenn Kupferionen zugegen sind.

Aus der DE-A-197 33 978 sind Zinkphosphatierv Verfahren bekannt, bei denen als Beschleuniger organische N-Oxide, insbesondere cyclische N-Oxide eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Beispiel N-Methylmorpholin-N-oxid. Aus der DE-A-196 34 685 sind Zinkphosphatierlösungen bekannt, bei denen Nitroguanidin als Beschleuniger eingesetzt wird. Bisher konnte sich keine dieser Alternativen zu Hydroxylamin in der Praxis durchsetzen.

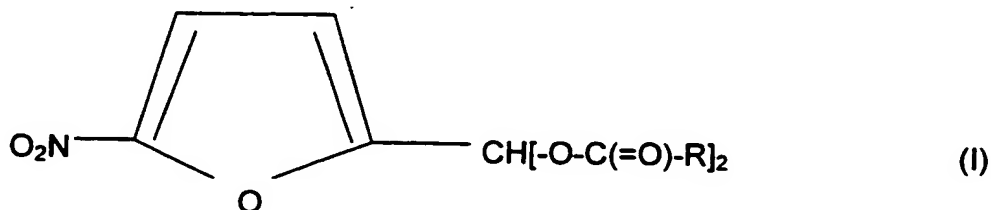
Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, weitere Phosphatierv Verfahren zur Verfügung zu stellen, die die Vorteile Hydroxylamin-beschleunigter Verfahren, jedoch nicht dessen Nachteile hinsichtlich Zersetzung in Gegenwart von Kupferionen aufweisen. Das Phosphatierv Verfahren soll im Spritz-, Spritztauch- oder Tauchverfahren anwendbar sein.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l Zinkionen

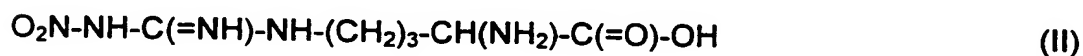
3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als  $\text{PO}_4^{3-}$  und

0,5 bis 5g/l mindestens eine organische Nitroverbindung als Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet.

Nitroarginin läßt sich durch die chemische Formel (II) beschreiben.



Wie alle Aminosäuren ist auch diese Verbindung amphoter, d. h. sie kann sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden. In der sauren Phosphatierlösung ist zu erwarten, daß die Verbindung in kationischer Form vorliegt. Dies ist unabhängig davon, ob die Verbindung als solche, als Salz mit einer Base, beispielsweise als Alkalimetallsalz, oder als Salz mit einer Säure, beispielsweise als Hydrochlorid, eingesetzt wurde.

Anstelle der Aminosäure Nitroarginin können auch deren Ester mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet werden. Dabei sind insbesondere Methyl- und Ethylester bevorzugt. Da durch die Esterbildung die Säurefunktion blockiert ist, können die Ester nicht als Salze mit einer Base vorliegen. Aufgrund der Aminogruppen ist jedoch eine Salzbildung mit Säuren weiterhin möglich. Daher werden auch die Ester in der sauren Phosphatierlösung großteils als Kationen vorliegen. Sie können als neutrale Verbindung, jedoch auch bereits in Salzform in die Phosphatierlösung eingebracht werden. Beispielsweise können Hydrochloride eingesetzt werden.

Wählt man die organische Nitroverbindung aus aus 5-Nitro-2-furfuryldicarboxylaten der allgemeinen Formel (I), so ist das Diacetat besonders bevorzugt. Dies heißt, daß R in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise eine Methylgruppe darstellt.

Die Phosphatierlösung enthält vorzugsweise 0,8 bis 3 g/l der organischen Nitroverbindung.

Phosphatierbäder enthalten außer Zinkionen in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure. Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielteil angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 35 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Zink-Gehalte liegen vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 g/l und insbesondere von 0,5 bis 1,5 g/l, wie sie für Niedrig-Zink-Verfahren üblich sind. Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Phosphatierv erfahren Phosphatierlösungen eingesetzt, die weitere ein- oder zweiwertige Metallionen enthalten, die sich erfahrungsgemäß günstig auf die Lackhaftung und den Korrosionsschutz der hiermit erzeugten Phosphatschichten auswirken. Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung vorzugsweise zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen:

0,1 bis 4 g/l Mangan(II),

0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),

- 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
- 0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).

Erwünschtenfalls können die Phosphatierlösungen zusätzlich Nickelionen enthalten. Aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen werden jedoch Phosphatierbäder bevorzugt, die möglichst geringe Gehalte an Nickelionen aufweisen oder erwünschtenfalls auch Nickel-frei sein können. Beispielsweise enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung in einer bevorzugten Ausführungsform außer Zinkionen als zusätzliche Kationen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l, insbesondere nicht mehr als 0,001 g/l Nickelionen. Wünscht man jedoch an der herkömmlichen Triktion-Technologie festzuhalten, können erfindungsgemäße Phosphatierbäder eingesetzt werden, die außer Zinkionen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthalten. In welcher Form die Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Kationenquelle Oxide und/oder Carbonate zu verwenden.

Bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen hat es sich als günstig erwiesen, den Nitratgehalt des Phosphatierbads auf maximal 0,5 g/l zu begrenzen. Hierdurch wird das Problem der sogenannten Stippenbildung unterdrückt und der Korrosionsschutz insbesondere bei Verwendung nickelfreier Phosphatierbäder verbessert. Besonders bevorzugt sind Phosphatierbäder, die kein Nitrat enthalten.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils berechnet als  $F^-$ , zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.

Prinzipiell können Phosphatierbäder durch Auflösen der einzelnen Komponenten im Wasser im erwünschten Konzentrationsbereich direkt vor Ort hergestellt werden. In der Praxis ist es jedoch üblich, Konzentrate einzusetzen, die die einzelnen Bestandteile im erwünschten Mengenverhältnis enthalten und aus denen vor Ort durch Verdünnen mit Wasser das einsatzfähige Phosphatierbad hergestellt wird oder die als Ergänzungslösung einem arbeitenden Phosphatierbad zugegeben werden, um den Verbrauch der Wirkkomponenten auszugleichen. Derartige Phosphatierkonzentrate sind jedoch zur Stabilisierung stark sauer eingestellt. Nach Verdünnen mit Wasser muß daher des öfteren der pH-Wert und/oder die freie Säure auf den erwünschten Bereich abgestumpft werden. Hierzu werden alkalisch wirkende Substanzen wie beispielsweise Natronlauge oder Natriumcarbonat oder basische Salze bzw. Hydroxide von Ca, Mg, Zn zugegeben.

Demgemäß betrifft die Erfindung ebenfalls ein wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.

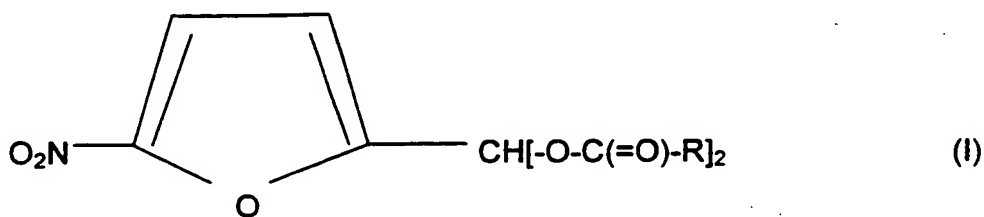
Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium. Die genannten Materialien können, wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird, auch nebeneinander vorliegen. Man bringt die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon mit der erfindungsgemäßen Phosphatierlösung in Kontakt. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60 °C.

Das Phosphatiervorgang kann zur Phosphatierung von Bändern aus Stahl oder verzinktem Stahl in Bandanlagen eingesetzt werden. Die Phosphatierzeiten liegen dabei im Bereich von etwa 3 bis etwa 20 Sekunden. Das Verfahren kann jedoch insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten



zwischen 1 und 8 Minuten üblich sind. Es ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung gedacht. Das Phosphatierverfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung in der Regel die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit titanphosphat-haltigen Aktivierungsmitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung, eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierungsbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Bäder, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organische Bäder, beispielsweise auf Basis von Poly(vinylphenolen), bekannt. Beim Einsatz von Phosphatierlösungen, die weder Nickel- noch Kupferionen enthalten, kann eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes erzielt werden, wenn man den Bädern zur passivierenden Nachbehandlung Kupfer- oder Silberionen zusetzt. Beispielsweise können passivierende Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l Kupferionen enthalten und die erwünschtenfalls frei sein können von weiteren passivierend wirkenden Komponenten. Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Elektrotauchlackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

Die als Beschleuniger erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Nitroverbindungen zeigen nicht nur bei der schichtbildenden Zinkphosphatierung, sondern auch bei der als „nichtsichtbildend“ bezeichneten Eisenphosphatierung eine positive Wirkung auf die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht. Demgemäß betrifft die Erfindung in einem verallgemeinerten Aspekt die Verwendung von organischen Nitroverbindungen, ausgewählt aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidencarboxylaten der allgemeinen Formel (I).



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, als Beschleuniger in Phosphatierlösungen.

Für die bevorzugt einzusetzenden Verbindungen sowie die Möglichkeit, daß diese auch in Salzform vorliegen können, gelten die weiter oben am Beispiel der Zinkphosphatierlösung gemachten Ausführungen.

Die erfindungsgemäßen neuen Phosphatierbeschleuniger—haben gegenüber Hydroxylamin den Vorteil, daß sie nicht in Gegenwart von Kupfer katalytisch zersetzt werden. Hierdurch verringert sich der Verbrauch an Beschleuniger in kupferhaltigen Phosphatierbädern gegenüber dem Standard Hydroxylamin. Gegenüber Nitroguanidin als chemisch nächstliegender Alternative sind Nitroarginin und dessen Ester sicherer in der Handhabung: Nitroguanidin zersetzt sich bei 102 °C explosionsartig, Nitroarginin erst bei 195 °C. Insbesondere Nitroargininmethylester-hydrochlorid ist im sauren Bereich (pH etwa 3,3) gut löslich und kann daher als interner Beschleuniger eingesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäßen Phosphatierv Verfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen St 1405 (CRS), elektrolytisch verzinktem Stahl (EG) und schmelztauchverzinktem Stahl (HDG), wie sie im Automobilbau Verwendung

finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline<sup>R</sup> 1559, Henkel KGaA), Ansatz 3 % in Stadtwasser, 60 °C, 5 bis 10 Minuten.
2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine<sup>R</sup> C 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,2 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Phosphatieren mit Phosphatbädern gemäß Tabelle 1  
Gesamtsäure: 23 Punkte  
Temperatur: 52 °C; Behandlungszeit: 3 Minuten Tauchen.

Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
6. Trockenblasen mit Preßluft
7. Kathodische Elektrotauchlackierung mit dem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack Cathogurad<sup>R</sup> 400 der Firma BASF.

Tabelle 1: Phosphatierparameter. Badkonzentrationen in g/l, Freie Säure: Punktzahl

Beschleuniger: Vergleich: HAS = Hydroxylammoniumsulfat, NG = Nitroguanidin; erfindungsgemäß: NA = Nitro-L-arginin, NE = Nitro-L-argininmethylester-Hydrochlorid, NF = Nitrofurfurylidendiacetat;

Komponente	Vergl.1	Beisp.1	Beisp.2	Vergl.2	Vergl.3	Beisp.3	Beisp.4	Vergl.5	Vergl.6	Beisp.5	Beisp.6	Beisp.7
Zn(II)	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Mn(II)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ni(II)	0,8	0,8	0,8									
Cu(II)								0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	13,7	13,7	13,7	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
NG	2,0				2,0				2,0			
NA		2,0				2,0				2,0		
NE			2,0				2,0				2,0	
NF												1,0
HAS				2,0				2,0				
freie Säure	0,9	0,9	0,9	1,2	1,2	0,8	0,8	1,2	1,2	0,8	0,8	1,0

Als Korrosionsprüfungen wurde ein Wechselklimatest VDA 621415 über 10 Runden sowie ein Steinschlagtest VDA 621427 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aufgeführt sind die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in mm sowie für den Steinschlagtest der K-Wert (bester Wert = 1, schlechter Wert = 10).

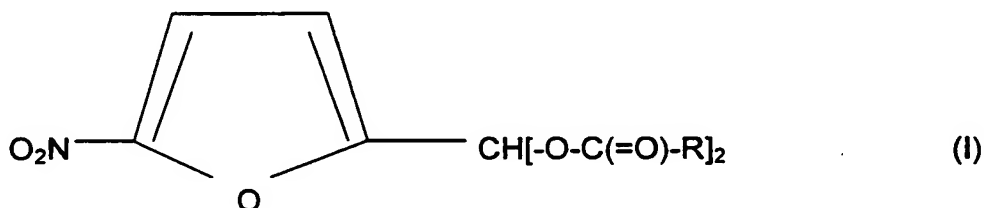
Tabelle 2: Ergebnisse der Korrosionsprüfungen: U = Lackunterwanderung (halbe Ritzbreite, mm), K-Wert

Phosphatierbad	Substrat	U	K-Wert
Vergl. 1	CRS	1,6	3
Beisp. 1	CRS	1,3	3
Beisp. 2	CRS	1,2	3
Vergl. 2	CRS	1,5	4
Vergl. 3	CRS	1,5	4
Beisp. 3	CRS	1,7	3-4
Beisp. 4	CRS	1,7	4
Vergl. 5	CRS	1,0	3
Vergl. 6	CRS	1,3	3
Beisp. 5	CRS	1,2	3-4
Beisp. 5	EG	3,8	4
Beisp. 5	HDG	3,5	3-4
Beisp. 6	CRS	1,3	3-4
Beisp. 6	EG	3,9	4
Beisp. 6	HDG	4,2	3-4
Beisp. 7	CRS	1,5	3-4
Beisp. 7	EG	3,4	4
Beisp. 7	HDG	3,7	3-4

## 1. Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l Zinkionen  
 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als  $\text{PO}_4^{3-}$  und  
 0,5 bis 5g/l mindestens eine organische Nitroverbindung als  
 Beschleuniger,

dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist  
 aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-  
 Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet.

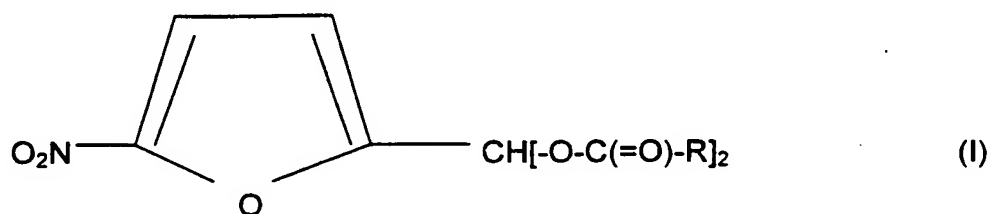
2. Phosphatierlösung nach Anspruch 1 bis, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,8  
 bis 3 g/l der organischen Nitroverbindung enthält.

3. Phosphatierlösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch  
 gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen  
 enthält:

0,1 bis 4 g/l Mangan(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),

0,2	bis	2,5	g/l Calcium(II),
0,002	bis	0,2	g/l Kupfer(II),
0,1	bis	2	g/l Cobalt(II).

4. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l Nickelionen enthält.
5. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen sowie zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthält.
6. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,4 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l Zinkionen enthält.
7. Wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ergibt.
8. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer Phosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Berührung bringt.
9. Verwendung von organischen Nitroverbindungen, ausgewählt aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten der allgemeinen Formel (I)



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, als Beschleuniger in Phosphatierlösungen.



Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l

Zinkionen

3 bis 50 g/l

Phosphationen, berechnet als  $\text{PO}_4^{3-}$  und

0,5 bis 5g/l

mindestens eine organische Nitroverbindung als

Beschleuniger,

dadurch gekennzeichnet, daß die organische Nitroverbindung ausgewählt ist aus Nitroarginin, dessen Estern mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und aus 5-Nitro-2-furfurylidendicarboxylaten.

